

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 4 0 3 9 1

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 9 月 12 日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01L 21/285		S 8932-4N		
C22B 34/12	103			
C22C 14/00		Z		
C23C 14/34		A 8414-4K		
H01L 21/3205				

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 6 - 3 0 0 6 4 3
 (62) 分割の表示 特願平 2 - 1 8 5 7 3 4 の分割
 (22) 出願日 平成 2 年 (1990) 7 月 12 日
 (31) 優先権主張番号 特願平 1 - 1 8 1 8 7 7
 (32) 優先日 平 1 (1989) 7 月 14 日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

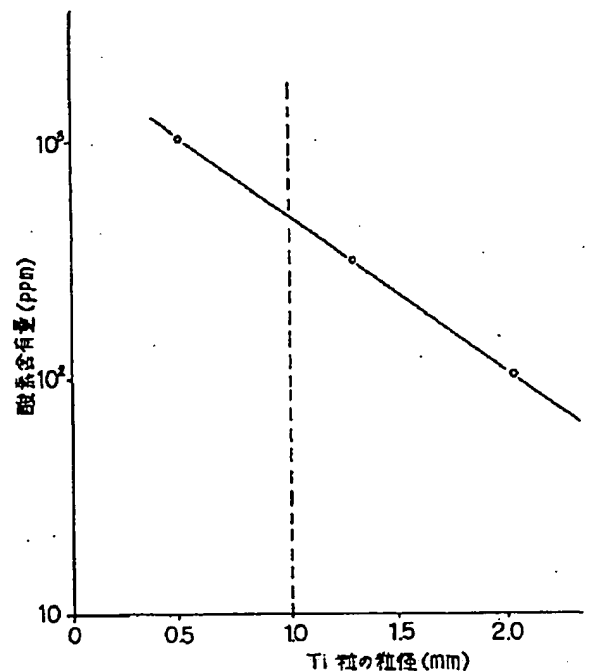
(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 0 7 8
 株式会社東芝
 神奈川県川崎市幸区堀川町 7 2 番地
 (72) 発明者 石上 隆
 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 株式会社
 社東芝横浜事業所内
 (72) 発明者 河合 光雄
 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 株式会社
 社東芝横浜事業所内
 (72) 発明者 八木 典章
 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 株式会社
 社東芝横浜事業所内
 (74) 代理人 弁理士 須山 佐一

(54) 【発明の名称】 半導体素子

(57) 【要約】

【目的】 配線層やバリア層をスパッタ法により形成する上で、Ti ターゲットに必要とされる高純度、優れた加工性および熱伝導性を満足した高純度チタン材を用いることにより、高精細な配線網の特性向上を図った半導体素子を提供する。

【構成】 半導体基板上に設けられた配線網を具備する半導体素子において、配線網のうちの配線層およびバリア層の少なくとも一方を、酸素の含有量が 350ppm 以下、Fe、Ni および Cr の各元素の含有量が 15ppm 以下、Na および K の各元素の含有量が 0.5ppm 以下で、かつ材料特性としての絞り率が 70% 以上、熱伝導率が 16W/mK 以上である高純度 Ti 材からなるスパッタターゲットを用いてスパッタ成膜した Ti 膜を利用して形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板と、前記半導体基板上に設けられた配線網とを具備する半導体素子において、前記配線網のうちの配線層およびバリア層の少なくとも一方は、酸素の含有量が350ppm以下、Fe、NiおよびCrの各元素の含有量が15ppm以下、NaおよびKの各元素の含有量が0.5ppm以下で、かつ材料特性としての絞りが70%以上、熱伝導率が16W/m K以上である高純度Ti材からなるスパッタターゲットを用いてスパッタ成膜したTi膜を利用して形成してなることを特徴とする半導体素子。

【請求項 2】 請求項 1 記載の半導体素子において、前記Ti膜は、Tiおよび不可避不純物からなることを特徴とする半導体素子。

【請求項 3】 請求項 1 記載の半導体素子において、前記高純度Ti材は、UおよびThの各元素の含有量が1ppb以下であることを特徴とする半導体素子。

【請求項 4】 請求項 1 記載の半導体素子において、前記高純度Ti材は、酸素の含有量が250ppm以下、Fe、NiおよびCrの各元素の含有量が10ppm以下、NaおよびKの各元素の含有量が0.1ppm以下であり、かつ材料特性としての絞りが80%以上、熱伝導率が17W/m K以上であることを特徴とする半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、Ti系の配線層やバリア層を用いた配線網を具備する半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】各種半導体素子の表面には、その使用目的に応じて導電性金属材料を用いた複雑模様の配線網が形成される。このような配線網は、例えばスパッタ法を適用してAl、Au等の導電性金属薄膜を形成した後、この薄膜に所定のエッチング処理を施しパターニングすることにより形成される。

【0003】ところで、近年、半導体素子の高集積化が進むにつれて、配線の幅を狭小にしたり、配線の厚みを薄くする必要が生じている。しかし、このように配線網が高精細化していくと、用いた配線材料の配線抵抗による信号の遅延問題が生じたり、また使用素材が低融点材料であった場合には、素子の作動時に配線網における抵抗発熱によって断線が起こるというような問題が生じている。このようなことから、配線材料としては高融点であると同時に低抵抗であり、かつLSI、VLSI、ULSIのプロセスを大幅に変更することが不要な材料が強く要望されている。そのような材料としては、Mo、W、Taと並んでTiが注目されている。

【0004】Tiを半導体素子の配線網に利用する場合、通常、まず上述したようにTiの薄膜をスパッタ法により形成する。このため、Ti材によるスパッタターゲットの作製が必須となるが、この場合のTiターゲットは高純度であることが重要である。例えば、Tiターゲットに不純

物として酸素が含有されている場合には、形成された薄膜の電気抵抗が大きくなり、遅延問題や配線網の断線等の事故を招く。Fe、Ni、Crのような重金属は、形成された薄膜の界面接合部におけるリーク現象の要因となる。Na、Kのようなアルカリ金属は、Si中を容易に遊動して素子特性を劣化させてしまう。

【0005】VLSI等の配線網を形成する際のターゲットとしては、上述したように高純度であることが必要であることの他に、より均一な薄膜を形成するために、Tiターゲットの表面や内部に傷やしわ等の不均一部分がないことと、スパッタリング時の熱エネルギーを均一に放出し得ることが強く要望されている。

【0006】すなわち、集積度が向上してより微細な配線になるにつれて、不純物による影響の他に、スパッタリングによって形成された薄膜の膜厚や内部組織等の均一性が重要になるからである。例えばターゲットの表面や内部に傷等が存在していると、その部分においてスパッタ粒子の飛翔が乱れ、基板上への被着状態の均一性が損われ、電気抵抗に変化が生じたり、さらには断線等を招いてしまう。また、スパッタリング時にターゲットに加わる熱エネルギーを均一にバックリングプレート側に放出することができないと、ターゲットの温度分布の不均一さに起因して被着状態の均一性が損われてしまう。

【0007】ところで、上記したようなTiターゲットは、従来下記に示すような方法によって製造されていた。まず、粗Ti材を例えば次の3つの方法のいずれかによって製造する。その1つは、TiCl₄のようなTi化合物をNa、Mgのような活性金属で熱還元する方法で、クロール(Kroll)法、フンター(Hunter)法と呼ばれている方法である。第2の方法は、TiI₄のようなチタン化合物を熱分解する方法で、アイオダイド(Iodide)法と呼ばれている方法である。そして第3の方法は、例えばNaClやKCl等の塩中で熔融塩電解する方法である。このような方法により製造された粗Ti材は、通常、スポンジ状、クリスタル状、針状等の形状を有しているため、一般にはこの粗Ti材を10⁻¹Torr~10⁻³Torr程度の真空中でアーク溶解してインゴットとし、それをターゲット形状に加工して使用している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したような従来の方法で製造されたTiターゲットは、いずれもその純度が2N~3N程度であり、64Kビット用のスパッタターゲットとしては使用できるものの、1Mビットや4Mビット以上の場合には、配線材料やバリア材料のターゲット材としては純度から見て不適当であった。

【0009】また、従来法により製造されたTiターゲットでは、上述した表面状態や内部状態の点からも不十分であった。つまり、電気抵抗の変化や断線等の原因となるTiターゲット表面や内部の傷等を防止するためには、加工性を高める必要がある。一方、高純度Tiの場合、加

工中のコンタミを防止するために、冷間加工により所定形状に加工しているが、従来法によるTi材の加工性では十分な均一状態を得るまでには至っていなかった。さらに、熱エネルギーの放出性の点からも不十分であった。つまり、従来法によるTi材では、スパッタリング時にターゲットに加わる熱エネルギーを均一にバックングプレート側に放出しうるので、高熱伝導性のものは得られていなかった。

【0010】本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、配線層やバリア層をスパッタ法により形成する上で、Tiターゲットに必要とされる高純度、優れた加工性および熱伝導性を満足した高純度チタン材を用いることによって、高精細な配線網の特性向上を図った半導体素子を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段と作用】本発明の半導体素子は、半導体基板と、前記半導体基板上に設けられた配線網とを具備する半導体素子において、前記配線網のうちの配線層およびバリア層の少なくとも一方は、酸素の含有量が350ppm以下、Fe、NiおよびCrの各元素の含有量が15ppm以下、NaおよびKの各元素の含有量が0.5ppm以下で、かつ材料特性としての絞りが70%以上、熱伝導率が16W/m K以上である高純度Ti材からなるスパッタターゲットを用いてスパッタ成膜したTi膜を利用して形成してなることを特徴としている。

【0012】本発明で用いる加工性および熱伝導性に優れた高純度Ti材は、熔融塩電解法やアイオダイド法等で得られた粗Ti粒が、粒径により純度、特に酸素含有量が異なることと、粗Ti粒に含まれる不純物が表層部に特に集中して存在することを見出し、さらには篩分け法および酸処理法を用いることにより、純度と共に従来法ではなかなか得られなかった、熱伝導率16W/m K以上という値と、絞り70%以上という値とを同時に得ることができることを見出し、これらの知見に基いてはじめて達成されたものである。

【0013】本発明でスパッタターゲットとして用いられる高純度Ti材は、例えば以下のようにして製造される。まず、原料となる粗Ti粒を例えば熔融塩電解法によって製造する。熔融塩電解する際に使用するTi材としては、例えばスポンジTiを用い、特にU、Thの含有量の少ないものを用いることが好ましい。電解浴としては、KCl-NaCl等が好ましく、また電解温度は730℃～755℃、電圧6.0～8.0Vが好適である。熔融塩電解により得られるTi粒は、一般にNaやKの含有量は多いものの、Fe、Ni等の重金属や酸素の含有量は比較的少ない。なお、上記本発明の原料となる粗Ti粒としては、熔融塩電解法によるTi粒に限らず、後述する電子ビーム溶解（以下、EB溶解と記す）により所定の純度が得られるものであればよい。例えばアイオダイド法によるクリスタルTiやス

ポンジTi等が使用できる。

【0014】次に、本発明で用いる高純度Ti材の製造工程においては、上記粗Ti粒（針状Ti粒）に対して、下記の2種類の処理のうち、少なくともいずれかの処理を施す。

(a) 得られた粗Ti粒を外側からの汚染を防止しながら非金属製の篩、例えばナイロン製の篩を用いて篩分けし、粒径（Ti粒の外径、以下同じ）毎に分別する。

【0015】(b) 得られた粗Ti粒に対して酸処理を施し、表面に存在する汚染層を除去する。

【0016】ここで、上述したように熔融塩電解によって得られた粗Ti粒に含まれる不純物は、表層部に集中して存在する。このため、上記(a)のように粒径分別を行い、比較的粒径の大きい針状Ti粒を選択して用いることにより、比表面積が小さくなることから不純物量が相対的に減少する。このように、粒径を選択して使用することにより、特に酸素含有量を減少させることができると同時に、スパッタターゲットの熱伝導率を16W/m K以上、絞りを70%以上にすることができる。

【0017】また、上記(b)のように表面の汚染層を強制的に排除することによっても、同様に不純物量を減少させることができると同時に、スパッタターゲットの熱伝導率を16W/m K以上、絞りを70%以上にすることができる。この酸処理は、汚染層の除去としては特にFe、Ni、Cr等の重金属の除去に効果的である。

【0018】なお、アイオダイド法等によって得られるTi粒に対しても、同様なことが言える。

【0019】上記(a)の篩分けの方法においては、粒径1mm以上の不純物量が少ないTi粒を選択的に使用することが好ましく、さらに好ましくは粒径2mm以上のTi粒を使用することである。ただし、粒径1mm以上の粗Ti粒だけを使用することに限らず、粗Ti粒の不純物はほぼ粒径に比例して存在するため、本発明のTi材の不純物量の許容範囲内において、小径のTi粒を併用することもできる。このような場合においては、粒径1mm以上の粗状Ti粒を90重量%以上使用することが好ましい。なお、粒径0.5mm以下の微粉状Ti粒は、EB溶解時に真空度の不安定化を招くため、使用しないことが望ましい。

【0020】上記(b)の酸処理は、表面層の再汚染（特に酸素）を防止する上で、アルゴンガス雰囲気のような不活性雰囲気中で酸処理後、純水で洗浄、乾燥することにより行うことが好ましい。また、使用する酸液としては、フッ酸、塩酸、硝酸、フッ酸と塩酸との混酸、硝酸と塩酸との混酸等を用いることができる。特に表面層のみの除去ができるように、例えば塩酸：フッ酸：水の割合が体積比で0.8～1.2：1.8～2.2：36～38程度の混酸を用いることが好ましい。

【0021】また、上記(a)の処理によって篩分けし、粒径が大きい例えば1mm以上のTi粒のみを選択的に取出し、このTi粒に対して表面汚染層の除去処理を施すこと

によって、より不純物量の低下を図ることが可能となる。また、酸処理後に篩分けを実施しても同様である。

【0022】このようにして、上記(a)および(b)のいずれかの処理を施し、粗Ti粒に残存する不純物をさらに減少させ、次いでEB溶解を施すことにより、最終的にNaやKの除去を行う。EB溶解によれば、特にNaやKの除去が効果的に行える。

【0023】ここで、通常EB溶解を行う際には、得られた粗Ti粒をプレス成形によって圧縮して固形化し、これを電極としてEB溶解することが考えられる。その場合は、工具、成形時の変形による再汚染の発生が考えられるため、本発明においてはこの再汚染を防止するために、粗Ti粒（針状Ti粒）をそのまま真空中でパイプレーター式グラニュー投入した後、EB溶解を実施することが好ましい。

【0024】EB溶解炉においては、炉内を 5×10^{-5} mbar以下、好ましくは 2×10^{-5} mbar以下の真空度に保持し、かつフロンパッフルで拡散ポンプオイルの炉内への混入を防止しつつ、粗Ti粒のEB溶解を行う。EB溶解時における操作条件は格別限定されるものではないが、Na、Kの精製効果や酸素の汚染吸収を考慮して溶解速度を選定することが求められる。例えば、1.75～2.3 kg/時間程度が好ましい条件である。

【0025】この過程で、通常アーク溶解法を適用したときに生じる酸素含有量の増加という問題は、真空排気のコンダクタンスの大幅な改善によりなくなり、さらに微粉の篩落しにより、EB溶解時の真空度が低真空側で安定するため、得られたEB鑄造材において酸素は350ppm以下に抑制され、他の不純物元素も減少することはあれ増量することはなくなる。

【0026】このようにして得られるTi材は、酸素含有量が350ppm以下、Fe、Ni、Crの各元素の含有量が15ppm以下、Na、Kの各元素の含有量が0.5ppm以下、U、Thの各元素の含有量が1ppb以下の高純度を満足すると共に、材料特性としての絞り率が70%以上の高加工性および熱伝導率が16W/m K以上の高熱伝導性を満足するものとなる。また、条件設定によって得られるTi材は、酸素含有量が250ppm以下、Fe、Ni、Crの各元素の含有量が10ppm以下、Na、Kの各元素の含有量が0.1ppm以下の高純度と、材料特性としての絞り率が80%以上の高加工性および熱伝導率が17W/m K以上の高熱伝導性とを満足するものとなる。さらには、酸素含有量が200ppm以下、Fe、Ni、Crの各元素の含有量が5ppm以下、Na、Kの各元素の含有量が0.05ppm以下の高純度と、材料特性としての絞り率が85%以上の高加工性および熱伝導率が18W/m K以上の高熱伝導性とを満足するTi材が得られる。

【0027】また、本発明で用いるスパッタターゲットは、まず上記製造方法によって得た高純度Ti材の再汚染を防止しつつ任意の形状に冷間鍛造する。この鍛造工程は、ガス吸収性の高いTi材の性質を考慮し、吸収ガスに

よる再汚染を防止する上で冷間（室温近傍）で行うものとする。この後、機械加工により所定のターゲット形状とすることによって、本発明で用いるスパッタターゲットが得られる。

【0028】Ti材の冷間加工性は、上記絞りの値によって左右される。すなわち絞りが70%以上のTi材は、スパッタターゲットに加工する際の冷間加工性を十分に満足することができ、これによって内部や表面に傷やし等の不均一部分を生じさせることなく所定形状への加工が可能となる。この絞りの値は80%以上とすることがより好ましく、85%以上とすることがさらに好ましい。したがって、このようなTiターゲットを用いてスパッタリングを行うことにより、不均一部分に起因して発生するスパッタ粒子の飛翔乱れが抑制され、膜厚や内部組織等をより均一化した薄膜を形成することが可能となる。

【0029】また、熱伝導率を16W/m K以上とした高熱伝導性のTi材は、スパッタターゲットとして用いた際、スパッタリング時にターゲットに加わる熱エネルギーを均一にバックングプレート側に放出することが可能となる。この熱伝導率の値は、17W/m K以上とすることがより好ましく、18W/m K以上とすることがさらに好ましい。したがって、ターゲットの各部において均一化された熱条件下でスパッタリングを実施することが可能となり、より均一な薄膜を得ることができる。

【0030】本発明の半導体素子は、上述したような高純度であるだけでなく膜厚や内部組織等がより均一化されたTi膜を利用して、配線網のうちの配線層およびバリア層の少なくとも一方を形成したものである。

【0031】ここで、上記絞りの値はJIS Z 2241に準じて測定した値とする。具体的な測定法としては、JIS B 7721に準ずる引張試験機に試料をセットして軸方向に引張り、破断した際の破断面の面積Aと原断面積A₀とから、下記の(1)式により絞り ψ (%)を求める。

$$\psi = (A_0 - A) / A_0 \times 100 \quad \dots\dots(1)$$

また、熱伝導率はフラッシュ法により求めた値とする。すなわち、試料表面にレーザ等によるパルス光を均一に照射し、裏面側での温度上昇を測定することにより熱拡散率 α を求め、この熱拡散率 α から熱伝導率 λ を求める方法である（熱分析実験技術入門第2集、真空技工社刊参照）。算出式は以下の通りである。

$$\alpha = 1.37 L^2 / (\pi^2 \cdot t_{1/2}) \quad \dots\dots(2)$$

（式中、Lは試料の厚さを、 $t_{1/2}$ は試料裏面温度が最高値の1/2に達する間での時間を示す）

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad \dots\dots(3)$$

（式中、 C_p は試料の比熱容量を、 ρ は試料の密度を示す）

【0034】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0035】実施例1

まず、KCl-NaCl 電解浴 (KCl:16重量%、NaCl:84重量%) 中にスポンジTiからなる電極を投入し、電解温度 755℃、電流 200A、電圧 80V で熔融塩電解し、針状の粗Ti粒を作製した。

【0036】次に、ナイロン製篩により篩分けし、粒径によって以下の 5種類に分類した。

$t_1 < 0.5\text{mm}$ 、

$0.5\text{mm} \leq t_2 < 1.0\text{mm}$ 、

$1.0\text{mm} \leq t_3 < 1.5\text{mm}$ 、

$1.5\text{mm} \leq t_4 < 2.0\text{mm}$ 、

$2.0\text{mm} \leq t_5$

粒径により分別した各Ti粒の酸素含有量を測定した。その結果を図1に示す。図1からも明らかなように、粒径が小さくなるほど酸素含有量が多くなることが分る。したがって、粒径に基く酸素含有量を考慮して、原料 (EB溶解原料) 設計を行うことにより、酸素含有量の制御が可能となる。また、粒径 1mm以上のTi粒を選択的に使用することによって、低酸素含有量のTi材が確実に得られる。

【0037】次に、粒径毎に分別した粗Ti粒を原料としてEB溶解を行った。原料として用いたTi粒の粒径の組合わせを表1に示す。これら原料をそれぞれ個別にグラニュー投入機に挿入し、真空中で汚染を防止しながらEB溶解炉に投入した。炉内を 1×10^{-5} mbar の高真空中にし、フロンパッフルで拡散ポンプオイルの混入を防ぎ、20kV、フィラメント電流 1.3A~1.5A、EB出力 26kW~30kW、溶解速度 4kg/時間の条件でEB溶解を行って、直径 135mmのインゴットをそれぞれ作製した。

【0038】このようにして得たTi材の酸素含有量、絞

り、熱伝導率、加工性をそれぞれ測定した。その結果を表1に示す。なお、表中の比較例は、小粒径のTi粒のみを用いてEB溶解を行ったものであり、本発明との比較として掲げたものである。

【0039】また、各測定は以下に示す方法にしたがって行った。

【0040】(A) 絞り : 直径 8mmの円柱状試験片を作製し、これを JIS B 7721に準ずる引張試験機にセットして軸方向に引張り、破断した際の破断面の面積Aと原断面面積A₀、とから前記 (1)式にしたがって絞りψ(%)を求める。

【0041】(B) 熱伝導率: レーザフラッシュ法を適用した熱拡散率測定装置 (TC-3000、真空理工社製) によって熱拡散率αを測定し、この値から前記 (3)式にしたがって熱伝導率λを求める。

【0042】(c) 加工性 : 直径135mm × 厚さ90mmのTi材を直径280mm × 厚さ20mmに冷間で鍛造し、加工後の試料表面クラックおよび端部割れがあるかどうかで評価する。

20 【0043】上記各Tiインゴットを冷間で鍛造し、機械研削によって所定形状に加工してスパッタターゲットをそれぞれ作製した。このようにして得たTiターゲットをそれぞれ用いてスパッタリングを行い、Si基板上に厚さ 100nmとなるように条件を選定してTi薄膜を形成した。得られたTi薄膜の比抵抗を測定し、比抵抗の分布から膜厚特性を評価した。その結果を合せて表1に示す。

【0044】

【表1】

	No	Ti粒の粒径の組合わせ (d:μm、重量%) *1	絞り (%)	熱伝導率 (W/m K)	融結量 (ppm)	加工性 *2	スパッタ膜 の信頼性*3
実施例 1	1	d=1μm、100%	79.5	16.85	350	△	○
	2	1≤d ≤ 1.5、1μm:50%、1.5μm:50%	79.8	16.90	340	○	○
	3	d=1.5μm、100%	80.3	16.97	300	○	○
	4	1≤d ≤ 2、1μm:50%、2μm:50%	80.7	17.00	280	○	○
	5	1.5≤d ≤ 2、1.5μm:50%、2μm:50%	81.0	17.10	200	○	○
	6	d=2μm、100%	81.3	17.20	150	○	○
	7	2≤d ≤ 3、2μm:50%、3μm:50%	81.5	17.30	130	○	○
	8	d=3μm、100%	83.0	17.50	110	○	○
	9	3≤d ≤ 4、3μm:50%、4μm:50%	85.0	17.80	90	○	○
	10	d≥ 4、4μm:80%、残:20%	89.0	18.50	60	○	○
	11	0.5≤d ≤ 1、0.5μm:50%、1μm:50%	79.0	16.80	360	×	△
	12	d≤ 0.5μm、0.5μm:80%、残:20%	56.7	16.00	950	×	△

*1: Ti粒の粒径の組合わせの欄において、各数値(d) は±0.1μm の中央値を表している。

例えば、「d=2μm、100%」とは 1.9μmと 2.1μmとの篩分けによってその間に残ったTi粒が100%であることをいう。また、「2≤d ≤ 3、2μm:50%、3μm:50%」とは 1.9μmと 2.1μmとの篩分けによってその間に残ったTi粒が50% と、2.9μmと 3.1μmとの篩分けによってその間に残ったTi粒が50% であることをいう。

*2: ○=表面および端部共に割れ無し、△=表面に多少割れ発生、

×=内部に達する割れ発生。

*3: ○=スパッタ膜の中央と端部とにおいて、比抵抗の差がほとんど無し、

△=スパッタ膜の中央と端部とにおいて、比抵抗の差が大きい。

表 1 の結果から明らかなように、この実施例によるTi材は、酸素含有量が少なく、また加工性および熱伝導性共に優れるものであることが分る。そして、このようなTi材を用いてスパッタターゲットを作製することによって、膜厚等の均一性に優れたスパッタ膜が得られ、1Mビット、4Mビットというような高集積化されたLSI、VLSI、ULSI等の半導体素子における高精細な配線層やバリア用薄膜等を、高信頼性のもとで形成することが可能となる。

【0045】なお、上記実施例 1 による各Ti材の他の不純物量は、いずれもFe、Ni、Crの各元素の含有量が1.0ppm以下、Na、Kの各元素の含有量が0.05ppm以下であった。

実施例 2

実施例 1 と同様にして熔融塩電解法による粗Ti粒を粒径によって 5種類に分別し、これらに対して分別粒径毎に塩酸とフッ酸との混酸により表面層の除去処理を施した。この混酸による処理は、塩酸：フッ酸：水の割合が体積比で1.0:2.0:37の混酸を作製し、アルゴン雰囲気中、上記混酸中で20分間洗浄し、その後純水によりさら

に洗浄し、乾燥させることによって行った。

【0046】ここで、酸処理前の酸素含有量およびFe含有量と、酸処理後の酸素含有量およびFe含有量をそれぞれ分別した粒径毎に測定した。その結果を図 2 および図 3 に示す。これらの図から明らかなように、表面から30nm程度の表層部を除去することによって著しく不純物量が減少し、これから粒径の小さいTi粒であっても高純度化を達成できることが分る。

【0047】上記粒径毎に酸処理を施した粗Ti粒を表 2 に示すように組合わせ、これらをそれぞれEB溶解用原料として用い、実施例 1 と同一条件下でEB溶解を行い、Tiインゴットをそれぞれ作製した。このようにして得たTi材の酸素含有量、絞り、熱伝導率、加工性をそれぞれ実施例 1 と同様に測定した。

【0048】上記各Ti材を用いて実施例 1 と同様にTiターゲットを作製すると共に、スパッタリングを行うことによって、薄膜の膜厚特性を評価した。これらの結果を併せて表 2 に示す。

【0049】

【表 2】

11

12

	No	Ti粒の粒径の組合わせ (d:μm、重量%) *1	酸 処 理	酸 度 (%)	酸 濃 度 (V/n K)	酸 量 (ppm)	Fe 量 (ppm)	加工 性*2	スパッタ 特性*3
実 施 例	1	d=0.5μm、100%	有	83.5	17.6	100	12	○	○
	2	0.5≤d≤1、0.5μm=50%、1μm=50%	"	85	18.2	80	5	○	○
	3	d=1.0μm、100%	有	87	18.4	70	3	○	○
	4	1≤d≤2、1μm=50%、2μm=50%	"	89	18.5	62	0.5	○	○
	5	d=2μm、100%	"	92	18.6	40	0.1	○	○
比	6	d=0.5、100%	無	55	18.3	1000	15	×	△
例	7	0.5≤d≤1、0.5μm=50%、1μm=50%	"	61	16.5	600	10	×	△

表2の結果から明らかなように、この実施例による各Ti材は、熔融塩電解法による粗Ti粒の表面層を除去することによって、実施例1と同様に酸素含有量およびFe含有量が少なく、また加工性および熱伝導性に優れたものであることが分る。そして、実施例1と同様に1μmピット、4μmピットというような高集積化されたLSI、VLSI、ULSI等の半導体素子における高精細な配線層やバリア用薄膜等を、高信頼性のもとで形成することが可能である。

【0050】なお、上記実施例2による各Ti材の他の不純物量は、いずれもNi、Crの各元素の含有量が1ppm以下、Na、Kの各元素の含有量が0.05ppm以下であった。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、高精細な配線網を高純度、高加工性および高熱伝導性のTi材からなるスパッタターゲットを用いて形成しているため、高純度でかつ均一性に優れたTi系の配線層やバリア用薄膜等を有するLSI、VLSI、ULSI等の半導体素子を再現性よく提供することが可能となる。

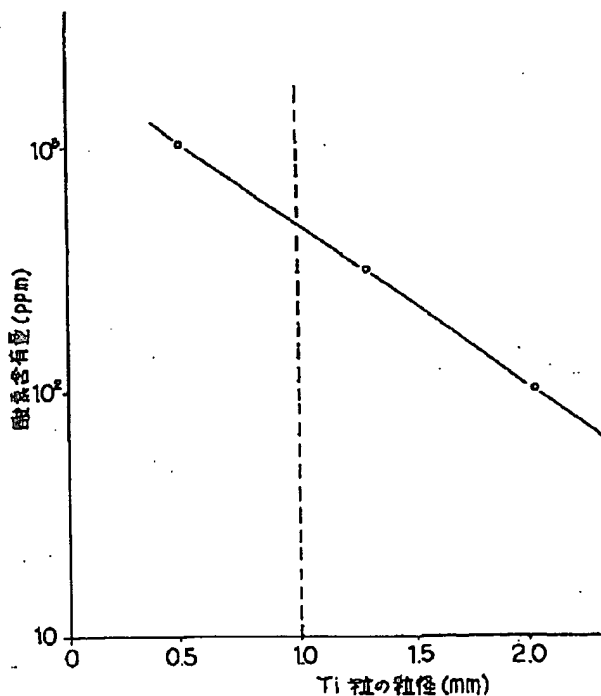
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例によって得た粗Ti粒の粒径と酸素含有量との関係を示すグラフである。

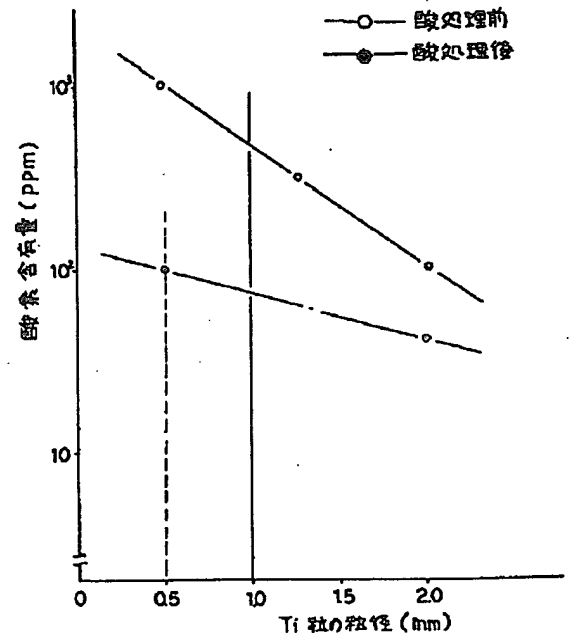
【図2】 本発明の他の実施例によって得た粗Ti粒の粒径と酸素含有量との関係を示すグラフである。

【図3】 本発明の他の実施例によって得た粗Ti粒の粒径とFe含有量との関係を示すグラフである。

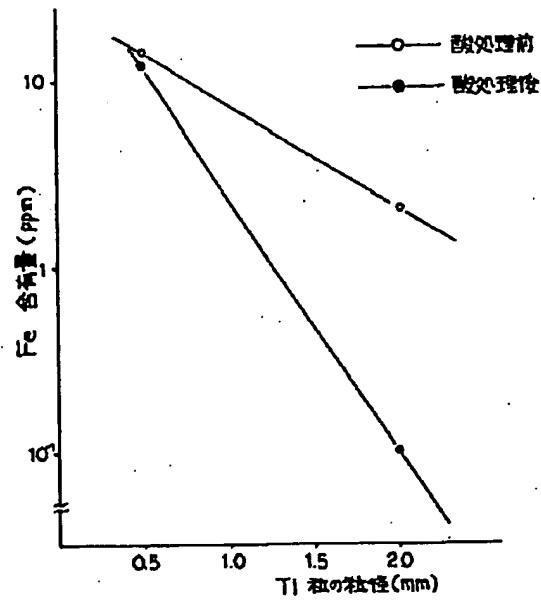
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H01L 21/88

N